

A gázfázis vizsgálata bolygatatlan szerkezetű talajoszlopban, kvadrupol tömegspektrométerrel

PÁRTAY GÉZA, NÉMETH TAMÁS, BUZÁS ISTVÁN*
és LUKÁCS ANDRÁS

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest és

*Cukoripari Rt., Szolnok

Közel két évszázada folynak a kísérletek a talaj gázfázisának a vizsgálatára. Ez a tény részben a témakör fontosságát, részben pedig a vizsgálatok mérés technikai nehézségeit jelzi. A mérés technikai problémákat elsősorban a mintavétel, a bolygatatlanság megőrzése, a szabadföldi viszonyok megtartása, vagy legalább szimulálása, stb. jelentette. Bár megoldásukra számos próbálkozás történt, a kielégítő eredményt közvetlenül a terepen mérő mozgó laboratóriumokba szerelt hordozható műszerek széles körű in situ alkalmazása fogja jelenteni.

A talaj gázfázis összetételének ismerete a talajtermékenység jellemzőinek egyik fontos eleme, elég ha csak a szántott rétegben előforduló oxidatív, ill. reduktív viszonyokra gondolunk. A talaj gázösszetételének változása igen jól követi és jellemzi, sokszor előre is jelezheti azokat a stressz helyzeteket, amelyek a fejlődő növényt éri a különböző agrotechnikai beavatkozások során. A gázfázis összetétel mérésére számos kísérlet történt mind laboratóriumi, mind terepi viszonyok között.

A kezdeti mérések, összefüggésben a múlt század nagy tájrendezési (víz-lecsapolás, folyószabályozás) törekvéseivel, elsősorban a talajlégzésnek a vízháztartással és a szerkezettel összefüggő vizsgálatára vonatkoztak (HUMBOLDT, 1804; DAVY, 1821; SCHWERZ, 1823; CHAPTAL, 1824; SCHÜBLER, 1838; POISEUILLE, 1846; FICHTNER & SÖHNE, 1860).

Az intenzív talajművelés megkezdésével, a módszerek és műszerek (mérési lehetőségek) fejlődésével egyre inkább mód nyílt a talajlégzés vizsgálatára. Ekkor már nemcsak a talajszerkezet és vízháztartás, hanem több más összefüggés feltárására is sor kerülhetett. Ilyenek többek között: a légzés és a szervesanyag-tartalom, a légzés és mikrobiológiai aktivitás, vagy a talaj és az atmoszféra kölcsönhatása.

GLINSKI és STEPNIEWSKI (1985) összefoglaló művében leírja, hogy a talajlégzés az oxigénfogyasztás, vagy a széndioxid-fejlődés alapján, laboratóriumi vagy szabadföldi kísérlettel határozható meg. A laboratóriumi méréseket számos tényező be-

follyásolhatja. Így többek között a hőmérséklet, a nedvesség, a környezet O_2 - és CO_2 -tartalma, egyéb gázok, szerves anyagok, stb. Hasonlóak a gátló tényezők a szabadföldi kísérleteknél is, ahol megfelelő műszeres háttér hiányában a talajfelszíni széndioxid-fejlődésből következhetnek a talajlégzés körülményeire.

A laboratóriumi technika a hagyományos sejtlegzés-vizsgálat alapjaiból és eszközeiből alakul ki (CHASE & GRAY, 1953; KOEPF, 1954; LUNDEGAARDH, 1924, 1954; PALISSA & KOEPKE, 1970; PENMAN, 1940; TRIBISZ & AVIEDEEV, 1978) ismert mennyiségű inkubált és ellenőrzött környezetű talajon. A vizsgálat történhet álló (stacioner), folyamatosan vagy szakaszosan mozgó levegővel (STOZKY, 1965). Az álló helyzetű levegővel történő vizsgálatnál az inkubációs tér zárt, a benne lévő levegő térfogata ismert. Az O_2 fogyasztást vagy a CO_2 emelkedését mérik a gázfázisban, alkáli oldatban ad-szorbeálva (UHLING et al., 1981). Folyamatos levegőáramlásnál CO_2 -mentes - infravörös spektroszkóppal ellenőrzött (HUNTJENS, 1979) körülmények között - levegőt áramoltatnak át a rendszeren és a bemenő és kijövő levegő oxigén-koncentráció különbségét vizsgálják precíziós oxigén analízátorral. A módszer gyors és széria-vizsgálatokra is alkalmas (WEAVER, 1974). Talajoszlopok átáramoltatásos vizsgálatánál a szabadföldi körülményeket megközelítő állapotokat lehet szimulálni (RID, 1960). A szakaszosan mozgó levegővel történő mérésnél a CO_2 -koncentráció változását mérik alkáli oldatban történő adszorpcióval. Mindkét dinamikus módszernél a gázkoncentráció változásának ellenőrzését kezdetben hagyományos volumetriás módszerrel, később infravörös spektrofotométerrel, gázkromatográffal, vagy precíziós paramágneses analízátorral végezték (BLAKE & PAGE, 1948; BURFORD & BREMNER, 1972; MACFADYEN, 1973; MINDERMAN & VULTO, 1980; VAN CLEVE et al., 1979). Az álló - zárt inkubációs - térben történő vizsgálatoknál gázkromatográf vagy membrán elektród a meghatározásra szolgáló eszköz (LEMON & ERICKSON, 1952; STOLZY, 1964; WILLEY & TANNER, 1963). A vizsgálható talajmennyiség 1 g-tól (manométeres respirométer) (CHASE & GRAY, 1953; VAN CLEVE et al., 1979) több kilogrammos liziméteres nagyságrendig terjedhet (MINDERMAN & VULTO, 1973; MUNCH et al., 1978).

A szabadföldi módszerek a teljes respirációs érték - egységnyi területű talajfelszínen történő - méréséből fejlődtek ki és a széndioxid-koncentráció vizsgálatán alapulnak. Ismert a zárt kamra és a mikrometeorológiai módszer, valamint a CO_2 profil meghatározása a talajban. A zárt kamra módszert LUNDEGAARDH (1927) ajánlotta statikus és dinamikus kivitelben. Mérté a szén-dioxid felhalmozódását a kamrában. Más szerzők ugyanezt a módszert az idő függvényében és a talajszelvény különböző mélységeiben történő méréssel is kiegészítették (CAMPBELL & FRASCARELLI, 1981; MAKAROV & PATRIKKEVA, 1972; MUSGRAVE & MOSS, 1961; PARKINSON, 1981). A zárt kamra módszert átalakítással alkalmazni lehet a dinamikus légmozgás tanulmányozására is. Hátránya, hogy a légmozgás következtében létrejövő turbulenciák megzavarják az ökoszisztémát és a mikroklimát (KANEMASU et al., 1974). A mikrometeorológiai, vagy aero-dinamikai módszer "korona alatti" és "korona feletti" részből tevődik össze. Alkalmas a széndioxid-koncentráció

gradiens, valamint a vegetáció felett a szállítási koefficiens meghatározására (DE JONG & SCHAPPERT, 1972; DE JONG et al., 1979).

A talaj gázösszetételének vizsgálatához a következő összetevőket mérik: O_2 , CO_2 , C_2H_4 , CH_4 , N_2O , H_2 , továbbá NH_3 , NO , NO_2 (KMOCH, 1972; SMITH & DOWDELL, 1973). Számos esetben csak egyes alkotó elemeket, mint pl. O_2 (MAIDL & FISCHENBACK, 1981) vagy CO_2 . Mérésükre a leggyakrabban használt módszerek a következők:

Az oxigén meghatározására:

- volumetriás titrálás, mely a Na-anthrachinon- β -szulfonát adszorpcióján alapul, alkalmas igen kis mennyiségű - $0,5-0,001\text{ cm}^3$ - O_2 , CO_2 mérésére (HACK, 1956; SCHOLANDER & EVANS, 1947; SCHOLANDER, 1947);
- páramágneses oxigén analízis az O_2 mágneses affinitását használja fel, szükséges mintamennyiség legalább 50 cm^3 átáramoltatott levegő (VAN BAVEL, 1965);
- polarografikus membrán szűrő, terepi vizsgálatokra is alkalmas, méréshez szükséges legkisebb mennyiség 10 cm^3 (LUNDEGAARDH, 1954; TACKETT, 1968);
- katarométeres, meghatározási határ $75\text{ cm}^3\text{ m}^{-3}$, ultrahangos érzékelőnél $1\text{ cm}^3\text{ m}^{-3}$ (HALL & DOWDELL, 1981; SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973);
- vízben oldott O_2 , Porapak T oszlopon A 5 molekulár szűrőn keresztül elektron csapdás érzékelővel (HALL, 1978);
- gázkromatográfiás (BARBER et al., 1962; BEARD & GUENZI, 1976; BLACKMER & BREMNER, 1977; BURFORD, 1969; HALL & DOWDELL, 1981; OBERMILLER & CHARLIER, 1968; SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973);
- tömegspektrométeres (NEWTON et al., 1975; Robertson & BRACEWELL, 1979).

A szén-dioxid meghatározására:

- abszorpció lúgos oldatban (HACK, 1956; SCHOLANDER, 1947);
- mikroanalitikai technika, szükséges mintamennyiség $0,5-0,001\text{ cm}^3$ (HACK, 1956; SCHOLANDER & EVANS, 1947);
- gázkromatográfiás - kis mennyiségű levegőből (BEARD & GUENZI, 1976; BURFORD & BREMNER, 1972; HACK, 1956; MICHELL, 1973; SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973);
- katarométeres, meghatározási határ $20\text{ cm}^3\text{ m}^{-3}$, ultrahangos érzékelővel és hélium ionizációs detektorral kombinálva $1\text{ cm}^3\text{ m}^{-3}$ (BEARD & GUENZI, 1976; BLACKMER & BREMNER, 1977; BURFORD & BREMNER, 1972; SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973);
- membrános üvegelektróddal (JENSEN et al., 1965);
- tömegspektrométeres (ROBERTSON & BRACEWELL, 1979);
- infravörös spektrofotométeres (REDMANN, 1978; VAN BAVEL, 1965);
- C^{14} módszerrel (SCHARPENSEEL & BECKMANN, 1964).

Az etilén meghatározására:

- gázkromatográfiás, láng ionizációs detektorral, a meghatározási határ $0,02 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$. Egyéb detektor kevésbé érzékeny (pl. hélium ionizációs). Ez a meghatározási mód etilénre a legelterjedtebb (SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973);
- Porapak Q oszloppal (BURFORD & BREMNER, 1972);
- alumínium oszlop F1, Porapak P, 13 X jelű molekulár szűrő kombinációjával, vagy alumínium oszlop nátrium jodidos dezaktiválásával (SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973).

A metán meghatározására:

- gázkromatográfiás (BEARD & GUENZI, 1976; BLACKMER et al., 1974; SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & HALL, 1973);
- Porapak Q oszloppal vagy nátrium jodiddal dezaktivált alumínium oszloppal, vagy 5 A jelű molekulár szűrővel, kimutathatósági határ $0,02 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$, ultrahangos érzékelővel $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ (BLACKMER & BREMNER, 1977; BURFORD & BREMNER, 1972).

A nitrogén-gázok meghatározására:

- NO , NO_2 abszorpciója oxidáló savas reagensben és meghatározása mint nitrát
- gázkromatográfiával (BEARD & GUENZI, 1976; BRUENING & WULLSTEIN, 1974; BURFORD & BREMNER, 1972; DELWICHE & ROLSTON, 1976; DOWDELL & CREES, 1977; HALL & DOWDELL, 1981; MOSIER & MACK, 1980; SMITH & DOWDELL, 1973; SMITH & CHALK, 1979);
- nitrogén elválasztása oxigéntől A 5 jelű molekulár szűrővel szobahőmérsékleten (BEARD & GUENZI, 1976; BLACKMER et al., 1974, BLACKMER & BREMNER, 1977; BORNSTEIN & MCGUIRK, 1978; CAMPBELL et al., 1969; HALL & DOWDELL, 1981; OBERMILLER & CHARLIER, 1968);
- Porapak Q oszlopon keresztül szárazjég-aceton fürdőben, -78°C -on (BEARD & GUENZI, 1976; BURFORD & BREMNER, 1972; DELWICHE & ROLSTON, 1976; DOWDELL & CREES, 1977; HALL & DOWDELL, 1981; MOSIER & MACK, 1980; SMITH & HALL, 1973, SMITH & CHALK, 1979);
- Katarméterrel, hélium ionizációs detektorral vagy elektroncsapda detektorral
- kimutathatósági határ $0,1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ (DELWICHE & ROLSTON, 1976; DOWDELL & CREES, 1977; MOSIER & MACK, 1980; SMITH & DOWDELL, 1973; GOLDBAUM et al., 1968);
- gázkromatográfiás, A 5 jelű molekulár szűrőn és Porapak Q oszlopon keresztül. Ez a módszer csak zárt rendszerben használható, nem alkalmazható a talaj atmosféra vizsgálatára (SMITH & CHALK, 1979).

A hidrogén meghatározására:

- gázkromatográfiás Porapak Q oszlopon és 5 A molekulár szűrőn keresztül, hélium ionizációs vagy ultrahangos érzékelővel. Mindkét érzékelővel a kimutathatósági határ $1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-3}$ (BEARD & GUENZI, 1976; BLACKMER & BREMNER, 1977, BURFORD & BREMNER, 1972).

Gázelegyek összetevőinek szimultán meghatározására:

- gázkromatográfiás, különböző oszlopok, molekulár szűrők és programozott hőmérsékletű szétválasztások kombinációjával (BAILEY & BEAUCHAMP, 1973; BELL, 1968; BLACKMER et al., 1974; BRUENING & WULLSTEIN, 1974; BURFORD & BREMNER, 1972; CARLE, 1970; HALL & DOWDELL, 1981; LEMON & ERICKSON, 1955; OBERMILLER & CHARLIER, 1968; SMITH & DOWDELL, 1973, SMITH & CHALK, 1979; TACKETT, 1968).

A hazai szakirodalomban is számos utalást találunk a talajok légzésvizsgálatára. Érthető okokból nagyrésztük a gyakorlat oldaláról és a vízháztartás-talajszerkezet szempontjából tárgyalja a témakört. Kitűnő kézikönyveket találunk köztük. Így többek között ARANY (1956), BALLENEGGER (1953) BALLENEGGER és DI GLÉRIA (1962); JÁKI (1944), KREYBIG (1951), DI GLÉRIA, KLIMES-SZMIK és DVORARCSEK (1957) és KÉZDI (1965) munkáit. Sok közlemény fontos rész-problémák megoldásával foglalkozik (FILEP, 1937; SZELÉNYI, 1948, 1957; SZELÉNYI et al., 1949).

Irodalmi összefoglalónkban igyekeztünk a talaj gázfázis-összetételének, klasszikus kémiai és műszeres analitikai vizsgálatával foglalkozó közleményeket áttekinteni. Ennek ellenére felsorolásunk korántsem teljes. Annyit azonban megállapíthatunk, hogy tömegspektrométeres hivatkozás mindössze kettő (NEWTON et al., 1975; ROBERTSON & BRACEWELL, 1979) található közöttük. Ez az arány valóságos képet tükröz. Oka elsősorban a mintavételi nehézségekből adódik. A QC/MS rendszereknél a vivőgáz mérendő gáz az oszlopból közvetlenül az ionizációs kamrába jut. A TA/MS rendszereknél - vivőgáz nélkül - megfelelő szelep kontroll után szintén az ionizációs kamrába áramlik. Mindkét esetben a mintavétel, illetve a minta bevitel kellően ellenőrzött és szabályozott módon történik. Ha azonban közvetlenül kívánunk mintát bejuttatni a tömegspektrométerbe, számos feltételnek kell eleget tennünk. Ilyen - többek között - a mintavevő dimenziója, anyaga, az aktív felület nagysága, szelektivitása, kémiai-fizikai behatásokkal szembeni ellenállása, sterilizálhatósága, többszöri felhasználhatósága, ára, stb.

Közleményünkben a problémakörrel kapcsolatos saját műszerfejlesztési és mérőtechnikai eredményeinket ismertetjük.

Anyag és módszer

A kvadrupol tömegspektrométeres mérőrendszer

A nyolcvanas évek elején az MTA ATOMKI tömegspektrométeres műszerfejlesztése lehetővé tette, hogy az MTA TAKI-val együttműködve kidolgozzanak egy speciális mintavevő rendszert (LANGER et al., 1984; PÁRTAY et al., 1984, 1986, 1987; PÁRTAY, 1989). A mérőrendszert elsősorban növényvizsgálatokra fejlesztették ki (BUZÁS et al., 1988). Mivel az élő szervezet az öt érő különböző fizikai és kémiai behatásokra, elsősorban és igen rövid latencia idővel a gázkoncentráció változásával válaszol, a mérőrendszer alkalmas a stressz állapot jelzésére, előrejelzésére, már akkor, amikor még semmiféle más tünet nem utal annak be-

következésére (BUZÁS et al., 1985, 1987; PÁRTAY, 1987; PÁRTAY et al., 1988). Ezért a mérőrendszer széles körben alkalmazható a környezetvédelemben is különböző hatások tesztelésére, modellezésére.

A mérési tapasztalatok alapján az alkalmazási területet kiterjesztettük a talaj (tenyészedény, bolygatott, bolygatatlan) gázfázis-változásainak vizsgálatára is (PÁRTAY, 1989). Az egycsatornás (egy mérőfejes) rendszert 20 csatornásra bővítettük, mely lehetővé tette a párhuzamos és többirányú méréseket (PÁRTAY, 1990).

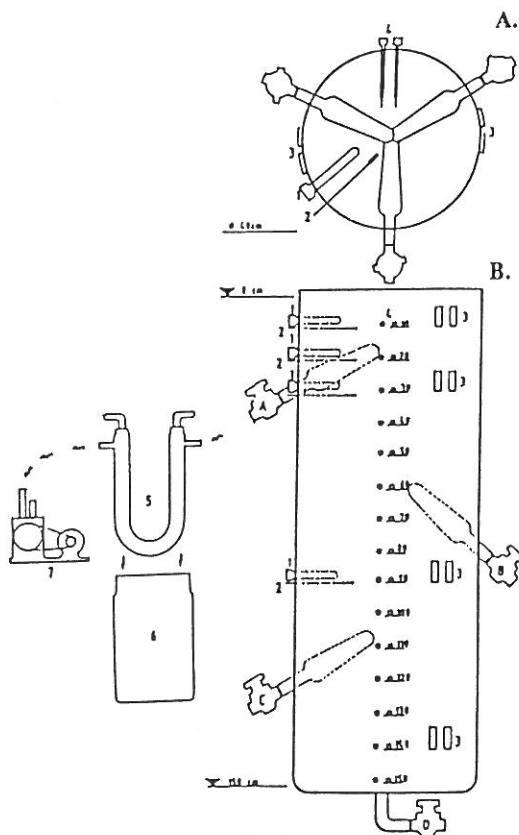
A műszeres mérés technika fejlesztésével párhuzamosan - de attól függetlenül - előrehaladást értünk el a bolygatatlan szerkezetű talajoszlopok készítésében is (NÉMETH et al., 1991). Kézenfekvőnek látszott, hogy közös kísérletsorozatban vizsgáljuk a talaj gázfázis-összetételének változását az eredeti feltételeket jól biztosító, nagy méretű, bolygatatlan szerkezetű talajoszlopok kvadrupol tömegspektrométerrel összekapcsolt rendszerében.

A bolygatatlan szerkezetű talajmonolit 40x150 cm méretű hengeres test (1. ábra), melybe különböző információkat adó érzékelőket, közöttük tömegspektrométeres gázmintavevő mikroszondákat építettünk be (NÉMETH et al., 1991).

A mikroszondákat - a monolit függőleges tengelyéhez képest - 10, 20, 30 és 100 cm mélységben, a monolit falát átfúrva ültettük be. Mivel a szonda vastagsága mindössze 1,6 mm, a bolygatatlan szerkezetben nem okoztunk változást. A szondák érzékelő részét az oszlop falától, sugárirányban a központ felé, 20 cm-re helyeztük be. Ez azt jelentette, hogy a szondák aktív része, jó közelítéssel a monolit tengelyében volt. Mivel a közölt méréseket még az egycsatornás készüléken végeztük és a rendszert minden egyes mérőhelyváltásnál manuálisan kellett átkapcsolni, a szondák számát kénytelenek voltunk korlátozni. A vázolt szondaelhelyezéssel az agrotechnikai szempontból legfontosabb felső 40 cm-es talajréteg és egy, a közvetlen változásoknak kevésbé kitett szint gázfázis-összetételét követhettük nyomon.

A megelőző tenyészedény-kísérleteinknél a gyökér környezetében elhelyezett szondákkal - 5 cm-es szonda távolságokban - még jól mérhető gázkoncentráció-változásokat tudtunk kimutatni. A QMS mintavevő rendszere úgy működik, hogy a külső környezet nyomása atmoszférikus, vagy ahhoz közelítő, míg a belső nyomás (a tömegspektrométerben lévő) lényegesen kisebb, 10^{-5} mbar. A nyomáskülönbség miatt a mintavevő aktív részén át gázáramlás indul meg, mely biztosítja a mérendő minta folyamatos bejuttatását a mérőrendszerbe. A bejutó gáz minta mennyisége igen kicsi. A méréseinknél alkalmazott mintavevőnél, N_2 -gázra vonatkoztatva 10^{-6} mbar $cm^3 s^{-1}$. Bizonyos fizikai-kémiai jellemzők együttállásánál (hőmérséklet, gázkoncentráció, membrán jellemzők, stb.) ún. "kiürülési effektus" léphet fel a szonda környezetében. Kísérleteink és méréseink alapján ezért úgy döntöttünk, hogy a különböző zavaró tényezők biztos kizárására a szondatávolságokat 10 cm-ben határozzuk meg a felső 40 cm-es talajrétegben.

Mint korábban már említettük, a mérőrendszer 1-300 tömegszám-tartomány mérésére alkalmas. Méréseinkhez a 10-50 tömegszám-tartományt használtuk, mert elsősorban a vízgőz, O_2 , N_2 és CO_2 -koncentráció változásait kívántuk nyomon követni. A kvadrupol tömegspektrométeres technikából következik az, hogy minden egyes mérésnél a teljes kijelölt tartományt végigpásztázza. Ez a pásztázó



1. ábra

A laboratóriumban beállított talajoszlop vázrajza.

Jelmagyarázat: 1. Gázmintavételi hely (gázkromatográfhoz). 2. Gázmintavételi hely (kvadrupol tömegspektrométerhez). 3. Talajnedvesség mérőpont párok. 4. Vezető-képesség mérőpontok.

A-D.: Talajoldat mintavételi helye. 5. Kalcit cső (kifagyasz-táshoz). 6. Termosz (folyékony nitrogénnel).

7. Vákuum szivattyú. A. Felülnézet. B. Oldalnézet

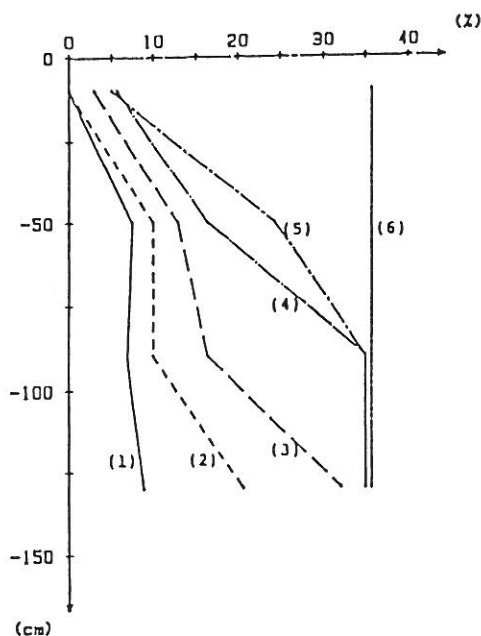
művelet viszonylag gyors, néhány percig tart, így a folyamat sebessége megengedte, hogy esetenként 30 ismétlést mérjünk.

A különböző mérések időpontját a kezelésekhez igazítottuk, a tartamkísérlet közben felmerülő meghibásodások néhány esetben nem tették lehetővé a méréseket az eltervezett időpontokban.

A bolygatatlan talajoszlopban zajló változások dinamikáját mind időben, mind térben (mélységben) jól lehetett követni az 1-2-3 szondák között, ezért ezeket együtt tárgyaljuk (2. táblázat). A 100 cm mélyen beültetett 4-es szondánál a jelenségek csak egyedileg értelmezhetők, ezért ezt külön, a 3. táblázatban, a monoliton nevelt kukoricánövényben történt méréseket a 4. táblázatban, végül a kontrollnak tekinthető és értékelhető, a környezet levegőjének összetételére jellemző adatokat az 5. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat
 Kiindulási talajvizsgálati eredmények
 (Nagyhörcsöki talajoszlop, 1987 április)

(1) Mély- ség, cm	pH (KCl)	(2) K _A	CaCO ₃	(3) Szer- ves C %	(4) Hu- muz	(5) Ösz- szes N mg/kg	NH ₄ - N mg/kg	NO ₃ - N mg/kg
0 - 20	7,28	-	3,3	1,71	2,94	2079	10,31	1,31
20 - 40	7,40	39	8,1	1,57	2,71	1815	8,65	7,98
40 - 60	7,50	-	18,6	0,99	1,71	1123	5,99	7,31
60 - 80	7,52	44	24,7	0,66	1,14	740	5,99	9,65
80 - 100	7,53	-	24,7	0,49	0,85	496	5,32	5,66
100-120	7,60	39	23,6	0,33	0,57	404	0,67	3,33
120-140	7,72	38	23,8	0,23	0,39	208	-	2,66



2. ábra

Talajnedvesség profilok az oszlop feltöltésekor az 1. mérőhelyen.
 Az oszlop tömege: 1. 319 kg; 2. 326 kg; 3. 335 kg; 4. 345 kg; 5. 352 kg; 6. 372 kg.

Az értékelő táblázatokban közölt adatok skálaértékek, mm-ben. A csúcsmagasság és az adott gáz koncentrációja jó közelítést mutat, ezért a mm-ben mért csúcsmagasságot a gázkoncentrációra jellemző adatként értékeltük. A mérési hiba kevesebb, mint 5 %, mely a grafikus mérés bizonytalanságából adódik.

A szonda aktív részén áthatoló gázok diffúziós koefficiense különböző, ezért a közvetlenül mért adatokat egy állandóval korrigálni kell. Ez esetünkben a N_2 -gáznál 1,00, O_2 -gáznál 0,65 és CO_2 -gáznál 0,90 volt. A táblázatokban a korrigált adatokat közöltük.

A bolygatatlan szerkezetű talajmonolit előkészítése

Az MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézetének Nagyhőrcsöki Kísérleti Telepén készítettük el azokat a talajoszlopokat, amelyek közül egyet laboratóriumi kísérletsorozatban vizsgáltunk. A 40 cm átmérőjű és 150 cm mély oszlop jellemző talajvizsgálati eredményeit az 1. táblázatban mutatjuk be.

A laboratóriumban felállított oszlopon az alábbi kísérletsorozatot végeztük el:

1. Az oszlopot előkészítettük a kísérletsorozatra, melyről NÉMETH és munkatársai (1991) külön közleményben számoltak be. Az oszlop kiindulási tömege 315 kg volt. Ebben az állapotban történt az első mérési sorozat (1988. április 28.).

2. Az oszlopot az aljába épített üvegcsövön keresztül (1. ábra) kíméletesen feltöltöttük desztillált vízzel, addig míg a felületét 0,5 cm-es vastagságban borította a víz. A feltöltés során az oszlop palástján elhelyezett alufólia lapokon (1. ábra) mértük a talaj nedvességtartalmát (2. ábra) a víz kapacitív ellenállásának mérésén alapuló módszerrel (VÁRALLYAY & RAJKAI, 1987). A telített állapotot az oszlop 57 liter víz felvételével érte el, az össztömege ekkor 372 kg volt.

3. A következő fázisban az oszlopot desztillált vízzel addig mostuk át, míg az oszlop alján kifolyó víz nitrát-N koncentrációja a kimutatható szint alá nem csökkent, ez 110 liter víz átfolyása után következett be.

4. Ezt követően további vízádagolás nélkül hagytuk, hogy a víz az alsó csapon keresztül gravitációval kifolyjon az oszlopból. Az egyensúly 345 kg-os tömegnél állt be, ekkor történt a következő gázmérés-sorozat (2. táblázat, 1988. november 25-i mintavétel).

5. Az oszlopot ebben az állapotban hagytuk 1989 januárjáig (a harmadik mérés-sorozatot közben 1988. december 17-én végrehajtottuk). A negyedik mérésre 1989. január 12-én a N-trágyázási kísérlet indítása előtt került sor, majd az 5. mérést a jelzett $K^{15}NO_3$ -műtrágya kijuttatását követően egy héttel (1989. január 24.) végeztük el.

6. A N-műtrágyázást követően az oszlopot 6 órán át, 1200 ml/óra vízmennyiséggel öntöztük.

7. 1989. február 13-án 10 szem kukoricát vetettünk az oszlopba, majd a 6. gázfázis-összetételi mérés-sorozatra február 20-án került sor, majd ezt követően a kukorica növekedése során március 2-án és 23-án volt mérés.

8. A kukorica nevelési kísérletet április 21-én fejeztük be, ekkor volt az utolsó gázfázis-összetétel mérés is.

Az eredmények értékelése

A 15. és 16. sorszámú mérésben (5. táblázat) a monolit környezetének - a talaj felszínének - levegő összetételét regisztráltuk két különböző időpontban. A mérések jó egyezést mutatnak, így következtetéseinket ehhez az atmoszférikus állapothoz viszonyítva alakítottuk ki. Ezek a következők:

- A monolitban a szondák a környezettől megfelelően elszigetelve mértek, így az adatok alkalmasak a tényleges állapot értékelésére.

- A talajoszlopban néhány esetben nem abszolút értelemben alakultak ki anaerob viszonyok, hanem a különböző talajrétegekben, lényegesen magasabb koncentrációszinteken alakult ki negatív anyagmérleg.

- A N-kezelés után több hétig a talajszelvény teljes mélységében igen magas nitrogéngáz-koncentrációt mértünk, amely a 4-es szonda környezetében (100 cm) a széndioxid-tartalom jelentős növekedésével járt együtt.

- Az oszlop 100 cm-es mélységében, a 4-es szonda környezetében, az egész mérési ciklus alatt anaerob viszonyok voltak, az oxigénhiány a különböző kezelések (telítés, drénezés, átmosás) hatására nőtt.

- A 4-es és a 6-os mérés között egy folyamatos N-kimosódás, nedvességmozgás történt - az öntözés késleltetett hatására - a felszíntől a mélyebb rétegek felé. Ebben a periódusban nemcsak térbeli, hanem időbeli dinamikát is tudtunk mérni a koncentráció-változásokban.

- A maximum és a minimum helyek tér- és időbeli kialakulása azt mutatta, hogy az oxigén- és a széndioxid-koncentráció változása csak késleltetve követi a nedvességtartalom változását.

- Egy adott talajréteg nedvességtartalmának növekedése a vízgőz-tartalom csökkenésével járt együtt.

A méréssorozat eredményeinek részletes értékelése

A talajoszlopba beépített mikroszondák közül a felső hármat (10, 20, 30 cm) együttesen értékeltük (2. táblázat).

1. mérés (1988. április 28.). Az egész kísérlet kiindulási állapotát rögzíti. A bolygatatlan szerkezetű talajoszlop légszáraz állapotú gázkoncentráció eloszlását mutatja, a felszíntől 30 cm mélységig. A 10 cm mélységben mért értékek - kivéve az oxigént - már jelentős eltérést mutatnak a környezeti (atmoszférikus) levegő-összetételétől (5. táblázat). 20 cm mélységben valamennyi gáz koncentrációja csökken, míg 30 cm-en ismét növekszik. Ez a növekedés különösen szembetűnő a széndioxid vonatkozásában. Ha figyelembe vesszük a 4-es szondán mért értékeket is (4. táblázat) akkor egy közel monoton gázkoncentráció-eloszlást tételezhetünk fel a talajoszlop teljes mélységében.

2. mérés (1988. november 25.). A vízzel történt feltöltés és a drénezés utáni állapotot regisztráltuk, amely közelít az 1. mérés alatti koncentráció viszonyokhoz. Néhány eltérés: az 1-es szonda környezetében megnövekedett a nitrogéngáz és az

2. táblázat
A bolygatatlan szerkezetű talajoszlópal gázfázis-összetételének változása a felső három szonda környezetében

(1) Mér- sör- száma	(3) A szonda sorszáma, beültetési mélysége és a vizsgált gáz											
	1-es szonda, 10 cm				2-es szonda, 20 cm				3-as szonda, 30 cm			
	(2) Víz- gőz	N ₂	O ₂	CO ₂	(2) Víz- gőz	N ₂	O ₂	CO ₂	(2) Víz- gőz	N ₂	O ₂	CO ₂
1.	-	715	123	166	-	400	92	82	-	720	124	360
2.	-	»	143	117	-	310	58	120	-	512	79	360
3.	-	»	110	131	-	»	53	161	-	»	45	»
4.	-	»	159	104	-	»	116	63	-	»	86	72
5.	-	»	156	152	-	»	138	135	-	»	135	160
6.	3520	1130	196	270	3360	3320	415	234	2710	840	87	126
7.	5360	1780	186	128	3500	780	104	234	3040	720	99	306
8.	4300	330	68	92	4120	920	87	117	3800	480	87	198
9.	»	750	162	126	»	530	105	153	»	550	99	229

Megjegyzés: » : nagymértékben meghaladja a mérhető maximumot.
A mérések időpontja: lásd 1. táblázat

oxigén, a 2-es szondánál a szén-dioxid koncentrációja. A 3-as szonda környezetében - a drénezés hatására - a gázkimosódás határozott jeleivel találkozunk.

3. mérés (1988. december 17.). A méréssorozat adatai a drénezés utáni természetes állapotban lévő talajoszlopra vonatkoznak. A mikrobiális aktivitás miatt mindhárom szonda-mélységben nem mérhetően magas a nitrogéngáz mennyisége. Ennek az aktivitásnak bolygatatlan rendszerben szimultán történő mérése, a mikro-szondás mérőrendszer alkalmazásának eredménye. A magas N-gázsztint mellett monoton oxigén csökkenés és szén-dioxid növekedés volt kimutatható a mélyebb rétegek irányában. Ez a növekedés a 3-as szonda mélységében átlépte a mérhetőség határát.

4. mérés (1989. január 12.). Továbbra is méréshatár felett van a N-gáz koncentrációja. az oxigén- és a széndioxid-koncentráció csökken a mélységgel, de az előző időponthoz képest az oxigén magasabb, a szén-dioxid alacsonyabb szinten. ez az eloszlás arra mutat, hogy a talajoszlop felszínétől lassú száradás indult meg. A száradás következtében olyan szubmikroszkópos méretű repedések keletkeztek a talajszerkezetben, melyek lehetővé teszik a fokozottabb gázáramlást és gázcserét. Bolygatatlan talajminták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatánál számos esetben találtunk ilyen száradás következtében létrejött formációkat.

5. mérés (1989. január 24.). A következő mérés N-műtrágya kijuttatás és öntözés után történt. A N-gáz koncentrációja továbbra is méréshatár felett van, míg az oxigéné és a szén-dioxidé mindhárom rétegben egyensúlyban van. Valószínűleg ez az egyensúly az öntözés hatására alakult ki. Mivel a 3. mérés óta tartós N-gáz maximumokat észlelünk, feltételezhetjük, hogy a mérések közötti időben is hasonlóan magas volt a koncentráció szint. A jelenséget és az okozati összefüggéseket jelenleg folyó kísérleteinkben is tovább vizsgáljuk.

6. mérés (1989. február 20.). Az előző mintavétel óta eltelt időben megteremtettük a vízgőztartalom mérésének feltételeit is. Ebben a mérési időpontban azt tapasztaltuk, hogy a vízgőz és a szén-dioxid koncentrációja a mélységgel monoton csökken, keresztezeten a nedvesség értékekkel. A nitrogéngáz koncentrációja több hétig tartó maximum után a mérhető tartományba csökkent. Jelenlegi maximuma, hasonlóan az oxigénéhez, a 2-es szonda rétegében alakult ki.

7. mérés (1989. március 2.). A mérést megelőzően a talajoszlopba kukoricát ültettünk. Az 1-es szonda a kéthetes korban lévő növények gyökérkörnyezetében mért. A gázkoncentráció adatok azt mutatják, hogy a széndioxid-tartalom a mélységgel nő, míg a másik három gáz koncentrációja a mélységgel csökken.

8. mérés (1989. március 23.). A szondák a tovább növekedő növényzet gyökérkörnyezetét és annak hatásait is méri a talajával együtt. Az adatok szerint a vízgőz koncentrációja a mélységgel csökken. A nitrogéngáz maximuma a 2-es szonda környezetében van. Mindhárom rétegben közel azonosan alacsony az oxigén, míg a szén-dioxid a mélységgel növekszik.

9. mérés (1989. április 21.). A szondák a gyökérkörnyezetet és a talajt együtt mérik. Mindhárom szondánál igen magas a vízgőztartalom, a 2-es szondánál nitrogén minimum alakult ki. Az oxigén-koncentráció csökken, a szén-dioxid pedig növekszik a mélyebb rétegek felé.

3. táblázat
A gázfázis összetétele a talajoszlop 100 cm-es mélységében
(4. szonda környezetében)

(1) Mérések sorszáma és időpontja	(2) Vízgőz	N ₂	O ₂	CO ₂
1. 1988. ápr. 28.	-	720	124	360
2. 1988. máj. 26.	-	345	31	513
3. 1988. nov. 25.	-	»	133	354
4. 1988. dec. 17.	-	»	7	»
5. 1989. jan. 12.	-	144	16	64
6. 1989. jan. 24.	-	»	50	»
7. 1989. febr. 20.	3720	1800	180	216
8. 1989. márc. 2.	5600	232	4	85
9. 1989. márc. 23.	2350	520	68	450
10. 1989. ápr. 21.	»	580	87	226

Magyarázat: » méréshatár felett

4. táblázat
A gázfázis összetétele a kukorica 3. internodiumában

(1) Mérés sorszáma és időpontja	(2) Vízgőz	N ₂	O ₂	CO ₂
14. 1989. ápr. 21.	»	800	143	92

Megjegyzés: » Jelentősen meghaladja a grafikusán mérhető maximumot

5. táblázat
A gázfázis összetétele a talajoszlop külső környezetében

(1) Mérések sorszáma és időpontja	(2) Vízgőz	N ₂	O ₂	CO ₂
15. 1989. ápr. 21.	2700	540	119	34
16. 1989. ápr. 27.	»	524	119	32

Megjegyzés: » Jelentősen meghaladja a grafikusán mérhető maximumot

Mint korábban már említettük, a mikroszondák egyikét 100 cm mélységben építettük be (1. ábra). Ebben a mélységben eggyel több időpontban sikerült méréseket végrehajtani (3. táblázat).

1. mérés (1988. április 28.). Ezek az adatok ebben a mélységben a kezelések megkezdése előtti, kiindulási állapotot jellemzik. Az értékek megegyeznek a 30 cm-es rétegben regisztrált értékekkel.

2. mérés (1988. május 26.). Az oszlop feltöltése közbeni állapotot mutat, 32 liter víz felvétele után. A nitrogén- és az oxigéngázok csökkenése, valamint a széndioxid-tartalom növekedése jelzi, hogy a vízszint már elérte a 100 cm-es talajréteget.

3. mérés (1988. november 25.). Ez a mintavételi időpont a drénezés utáni állapotot jellemzi. A nitrogéngáz koncentrációja méréshatár feletti, a másik két gáz a kiindulási értékekkel jellemezhető. A nitrogéngáz feldúsulása a feltöltés és drénezés hatására létrejövő gázképződésként értékelhető.

4. mérés (1988. december 17.). A negyedik méréssorozat eredményei a laboratóriumban a drénezés után természetes állapotban lévő talajoszlopra vonatkoznak. Az N_2 -gáz és a széndioxid-koncentráció a méréshatár felett van. Ebben a rétegben a drénezést követően még jelentős mennyiségű víz maradt vissza, a környezeti feltételek a reduktív viszonyoknak kedveznek, az oxigéntartalom alacsony.

5. mérés (1989. január 12.). Az előző mintavételtől eltelt időszak alatt az oszlop kismértékben száradt, de ez a jelentős csökkenés a nitrogéngáz és a szén-dioxid koncentrációjában nehezen értelmezhető.

6. mérés (1989. január 24.). A jelzett N-műtrágya kijuttatását és az öntözést követően egy héttel a mért koncentráció értékek a 4. méréshez hasonlóak, azzal a különbséggel, hogy az oxigén-koncentráció kismértékben megnőtt.

7. mérés (1989. február 20.). Az előző mintavételtől eltelt idő alatt a nitrogéngáz és a szén-dioxid koncentrációja a mérhető tartományba csökkent, az oxigén koncentrációja nőtt.

8. mérés (1989. március 2.). A vízgőz kivételével a további három gáz koncentrációja csökkent.

9. mérés (1989. március 23.). Itt az előző időpontban mértekhez képest ellentétes változás következett be a gázok koncentrációjában.

10. mérés (1989. április 21.). A szén-dioxid mennyisége csökkent, a többi gázé nőtt.

A talajoszlopban nevelt kukoricánövények 4-6 leveles állapotában, 1989. április 21-én mértük a növények gázösszetételét is (4. táblázat). A kukoricát úgy vetettük, hogy az 1-es, 2-es és 3-as szondák a növekedő gyökérzet környezetében legyenek. A szondát a mérés előtt néhány nappal internodális helyzetben ültettük be a kukorica szárába. A beültetést és az aznapi öntözést követő stressz állapot lecsengése után történt a mérés.

A mérési eredmények azt mutatják, hogy a kukoricánövény gázkoncentrációja magasabb, mint a környezetében, a levegőben mért értékek (5. táblázat). A kukoricánövényben mért értékek legjobban az azonos napon a 10 cm-es talajrétegben mért értékekhez, a gyökérkörnyezetben mért koncentrációkhoz közelednek (2. táblázat). A 2-es (20 cm mélyen beépített) és a 3-as (30 cm mélyen be-

épített) szondák adatai ettől már lényegesen eltérnek. A növényben mért adatokból számítható 1-nél kisebb RQ (CO_2/O_2) érték tanúsítja, hogy a kukorica a méréskor nem volt stressz állapotban.

A kísérletsorozat végén az előzőekben említett napon (április 21-én) majd azt követően még egy időpontban (április 27-én) a szondák tesztelésére mértük a környezeti atmoszférikus gázösszetételét is (5. táblázat). A mérések jó közelítéssel egy stacioner állapotot írnak le, melyhez viszonyítani lehet a monolitban lejátszódó változásokat.

Összefoglalás

A nagyhorcsöki mészlepedékes csernozjom talajon készített bolygatatlan szerkezetű, 40 cm átmérőjű és 150 cm mélységű, talajoszlopok közül egyet laboratóriumi kísérletsorozatban vizsgáltunk. A vizsgálatok során az oszlopot vízzel kíméletesen telítettük, majd a nitrát-N-tartalmának csökkentésére átmostuk. Ezt követően jelzett N-műtrágyát és öntözést alkalmaztunk. Az így előkészített oszlopban kukoricát neveltünk 4-6 leveles állapotig.

A kísérletsorozatban kvadrupol tömegspektrométerrel 4 talajrétegben (10, 20, 30 és 100 cm-nél) beépített mintavevőhelyeken mikroszondával követtük nyomon a talaj gázfázis-összetételének az előbb említett kezelések hatására fellépő változásait. A kísérlet befejezését megelőzően az élő kukoricánövény gázösszetételét is megmértük.

Az eredmények alapján az alábbi főbb megállapítások vonhatók le:

- Az "in vivo" gázösszetétel mérésére kifejlesztett kvadrupol tömegspektrométer-mikroszonda mérőrendszer a talaj gázfázis-összetételének változásait kielégítően nyomon tudta követni.
- A mérőrendszer alkalmazásával a vízgőz, a nitrogén-, az oxigén- és a széndioxid-koncentráció változásokat a mintavételi helyek között (térben) és a mintavételi időpontok között (időben) lehetett értékelni.
- A mérőrendszer 1-300 tömegszám között egyéb, itt nem értékelt gázokat ($^{15}\text{N}_2$, argon, töredékmolekulák, stb.) is mért.
- Kimutatható volt, hogy N-trágyázás hatására a gázfázis N-tartalma is nő, valamint, hogy a reduktív viszonyok csökkenésével mikrobiális úton szintén gyorsan nagymennyiségű nitrogéngáz keletkezhet.
- A talaj gázfázisában a vízgőz koncentrációja ellentétesen változik a talaj nedvességtartalmával.
- A talaj felső 30 cm-es rétegében mind mennyiségi, mind minőségi szempontból rendkívül változatos volt a gázfázis összetétele, ez állandó dinamikus változásokra enged következtetni a gyökérszónában.
- A talaj 100 cm-es rétegében is változott a gázfázis összetétele, de ez elsősorban az aerob-anaerob viszonyokkal magyarázható és kevés összefüggést mutat a felszíni, ill. felszín közeli változásokkal.

Irodalom

- ARANY S., 1956. A szikes talaj és javítása. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BAILEY, L. D. & BEAUCHAMP, E. G., 1973. Gas chromatography of gases emanating from a saturated soil system. *Can. J. Soil Sci.* **53**. 122-127.
- BALLENEGGER R., 1953. A talajvizsgáló módszerek könyve. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BALLENEGGER R. & DI GLÉRIA J. (szerk.), 1962. Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- BARBER, D. A., EBERT, M. & EVANS, N. T. S., 1962. The movement of $^{15}\text{O}_2$ through barley and rice plants. *J. Exp. Bot.* **13**. 397-403.
- BEARD, W. E. & GUENZI, W. D., 1976. Separation of soil atmospheric gases by gas chromatography with parallel columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**. 319-325.
- BELL, R. G., 1968. Separation of gases likely to be evolved from flooded soils by gas chromatography. *Soil Sci.* **105**. 78-83.
- BLACKMER, A. M. & BREMNER, J. M., 1977. Gas chromatographic analysis of soil atmosphere. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**. 908-913.
- BLACKMER, A. M., BAKER, J. H. & WEEKS, M. E., 1974. A simple gas chromatographic method for separation of gases in soil atmosphere. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**. 689-691.
- BLAKE, G. R. & PAGE, J. B., 1948. Direct measurement of gaseous diffusion in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **13**. 37-42.
- BORNSTEIN, J. & MCGUIRK, M., 1978. Modifications to a soil oxygen diffusion rate-meter. *Soil Sci.* **126**. 280-283.
- BRUENING, M. L. & WULLSTEIN, L. H., 1974. Controlled atmosphere technique for measurement of molecular nitrogen, nitric oxide, nitrous oxide and oxygen by gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **8**. 72-81.
- BURFORD, J. R., 1969. Single sample analysis of N_2 - N_2O - CO - A-O_2 mixtures by chromatography. *J. Chromatogr. Sci.* **7**. 760-767.
- BURFORD, J. R. & BREMNER, J. M., 1972. Gas chromatographic determination of carbon dioxide evolved from soils in closed systems. *Soil Biol. Biochem.* **4**. 191-195.
- BUZÁS I. & PÁRTAY G., 1988. Mikroszondával összekapcsolt kvadrupól tömegspektrométeres mérőrendszer agrokémiai alkalmazása. Szántóföldi Növénytermesztés V. Országos Tanácskozása, Budapest, 1988. március 10. 133-142.
- BUZÁS, I. et al., 1987. Quadrupole mass spectrometer microsonde studies on the NO_2 poisoning of maize. Abstracts, 5th Joint (MAE-CIEC) International Symposium on Protection of Water Quality from Harmful Emission with Special Regard to Nitrate. Balatonfüred, 1-4 September, 1987. 94.
- BUZÁS I. et al., 1988. Quadrupole mass spectrometer and microsonde studies on the NO_3 poisoning of maize. Proc. 5th Joint (MAE-CIEC) International Symposium on Protection of Water Quality from harmful Emission with Special Regard to Nitrate. Balatonfüred, 1-4 September, 1987. 361-364. Goltze-Druck, Göttingen.

- BUZÁS I. et al., 1985. Mikroszondával egybeépített quadropol tömegspektrométeres mérőrendszer növényt érő stresszhatások gyors tesztelésére. K + F kiadvány. 119-120. OMÉK.
- CAMPBELL, J. A. & FRASCARELLI, L., 1981. Measurement of CO₂ evolved from organic soil at different depths in situ. Can. J. Soil Sci. 61. 137-142.
- CAMPBELL, C. A., McBEAN, D. S. & GREEN, D. G., 1969. Influence of moisture stress, relative humidity and oxygen diffusion rate on seed set and yield of wheat. Can. J. Plant Sci. 49. 29-35.
- CARLE, G. C., 1970. Gas chromatographic determination of hydrogen, nitrogen, oxygen, methane, krypton and carbon dioxide at room temperature. J. Chromatogr. Sci. 8. 550-556.
- CHAPTAL, G., 1824. *Agriculturchemia*, übersetzt von Eisenbach. Stuttgart.
- CHASE, F. E. & GRAY, P. H. H., 1953. Use of the Warburg respirometer to study metabolic activity in soil. Nature (London). 171. 481-487.
- DAVY, H., 1821. *Elements of Agricultural Chemistry*. London.
- DE JONG, E. & SCHAPPERT, H. J. V., 1972. Calculation of soil respiration and activity from CO₂ profiles in the soil. Soil Sci. 113. 328-334.
- DE JONG, E., RADMANN, R. E. & RIPLEY, E. A., 1979. A comparison of methods of measuring soil respiration. Soil Sci. 127. 300-306.
- DELWICHE, C. C. & ROLSTON, D. E., 1976. Measurement of small nitrous oxide concentrations by gas chromatography. Soil Sci. Soc. Am. J. 40. 324-329.
- DI GLÉRIA, J., KLIMES-SZMIK A. & DVORACEK M., 1957. *Talajfizika és talajkolloidika*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- DOWDELL, R. J. & CREES, R., 1977. Measurement of the nitrous oxide content of the atmosphere. Lab. Pract. 23. 488-495.
- FICHTNER, J. & SÖHNE, 1860. Versuche mit Bodenbelüftung. Agronomische Zeitung. 15. 3-10, 39-41.
- FILEP L., 1937. Egyenlő gömbökből álló halmazok. Vízügyi Közlemények. XIX. (1) 128-144.
- FOCHT, D. D., 1974. The effect of temperature, pH and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen - a zero-order kinetic model. Soil Sci. 118. 173-178.
- GLINSKI, J. & STEPNIEWSKI, W., 1985. *Soil aeration and its role for plants*. CRC Press. Boca Raton, Fl.
- GOLDBAUM, L. R., DOMANSKI, T. J. & SCHLOEGEL, E. L., 1968. The use of a helium ionization detector for the determination of atmospheric gases. J. Gas Chromatogr. 6. 394-399.
- HACK, H. R. B., 1956. An application of a method of gas microanalysis to the study of soil air. Soil Sci. 82. 217-223.
- HALL, K. C., 1978. A gas chromatographic method for the determination of oxygen dissolved in water using an electron capture detector. J. Chromatogr. Sci. 16. 311-318.

- HALL, K. C. & DOWDELL, R. J., 1981. An isothermal gas chromatographic method for the simultaneous estimation of oxygen, nitrous oxide, and carbon dioxide content of gases in the soil. *J. Chromatogr. Sci.* **19**. 107-112.
- HUMBOLDT, A. VON, 1804. Beobachtungen über die Absorbition des Sauerstoffs vermittle der Ereden und Bemerkungen über den Einfluss dieser Operation auf die Ackerbaukunst, Hermbstädt's Archiv der Agriculturchemia. **4**. 122-142.
- HUNTJENS, J. L. M., 1979. A sensitive method for continuous measurements of the carbon dioxide evolution rate of soil samples. *Plant & Soil*. **53**. 529-535.
- JÁKI J., 1944. Talajmechanika. Egyetemi Nyomda. Budapest.
- JENSEN, C. R., VAN GUNDY, S. D. & STOLZY, L. H., 1965. Recording CO₂ in soil-root systems with potentiometric membrand electrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **29**. 631-638.
- KANEMASU, E. T., POWERS, W. L. & SLI, J. W., 1974. Field chamber measurements of CO₂ flux from soil surface. *Soil Sci.* **118**. 233-239.
- KÉZDI Á., 1965. A talajfizikai kutatás újabb eredményei. Mérnöki Továbbképző Intézet. Budapest.
- KMOCH, H. G., 1962. Die Luftdurchlässigkeit des Bodens. Gebrüder Borntraeger. Berlin-Nikolassee.
- KOEPF, H., 1954. Untersuchungen über die biologische Aktivität des Bodens. *Z. Acker- und Pflanzenbau*. **98**. 289-312.
- KREYBIG L., 1951. A talajok hő- és vízgazdálkodása. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- LANGER, G. et al., 1984a. Studies on the internal gas composition of the wheat stalk. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt Universität zu Berlin, Math.-Nat. R.* XXXIII. 302-313.
- LANGER, G. et al., 1984b. Mass spectrometric in vivo measurements of gases in plants. *Vacuum*. 747-758.
- LEMON, E. R. & ERICKSON, A. E., 1952. The measurement of oxygen diffusion in the soil with a platinum microelectrode. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **16**. 160-163.
- LEMON, E. R. & ERICKSON, A. E., 1955. Principles of the platinum microelectrode as a method of characterizing soil aeration. *Soil Sci.* **79**. 383-387.
- LUNDEGAARDH, H., 1924. Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. Gustav Fischer. Jena.
- LUNDEGAARDH, H., 1927. Carbon dioxide evolution of soil and crop growth. *Soil Sci.* **23**. 417-425.
- LUNDEGAARDH, H., 1954. Klima und Boden in ihrer Wirkung auf das Pflanzenleben. 4e Aufl. Gustav Fischer. Jena.
- MACFADYEN, A., 1973. Inhibitory effects of carbon dioxide on microbial activity in soil. *Pedobiologia*. **13**. 140-147.
- MAIDL, F. X. & FISCHENBACK, G. M., 1981. A soil probe for measurement of oxygen concentration in soil air. *Z. Acker- und Pflanzenbau*. **150**. 489-496.
- MAKAROV, B. N. & PATRIKKEVA, T. A., 1972. Izucsenie gazovovo rezsima pocsv metodom gazovoj kromatografü. *Pocsvovedenie*. **9**. 126-132.

- MICHELL, M. J., 1973. An improved method for microrespirometry using gas chromatography. *Soil Biol. Biochem.* **5**. 271-279.
- MINDERMAN, G. & VULTO, J. C., 1973. Carbon dioxide production by tree roots and microbes. *Pedobiologia.* **13**. 337-342.
- MINDERMAN, G. & VULTO, J. C., 1980. Comparison of techniques for the measurement of carbon dioxide evolution from soil. *Pedobiologia.* **20**. 73-81.
- MOSIER, A. R. & MACK, L., 1980. Gas chromatographic system for precise, rapid analysis of nitrous oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**. 1121-1127.
- MUNCH, J. C., HILLEBRAND, TH. & OTTOW, J. C. G., 1978. Transformations in the Fe_0/Fe_d ratio of pedogenic iron oxides affected by iron-reducing bacteria. *Can. J. Soil Sci.* **58**. 475-484.
- MUSGRAVE, R. B. & MOSS, D. N., 1961. Photosynthesis under field conditions. A portable, closed system for determining net assimilation and respiration of corn. *Crop Sci.* **1**. 37-45.
- NEWTON, J. C., CRAWFORD, R. W. & STEMP, R. K., 1975. A portable mass spectrometer for field and laboratory use. Lawrence Livermore Lab., Univ. California. Report U.C.I.D. 1623.
- NÉMETH T. et al., 1991. Bolygatatlan szerkezetű talajoszlopok készítése. *Agrokémia és Talajtan.* **40**. 236-242.
- OBERMILLER, E. L. & CHARLIER, G. O., 1968. Gas chromatographic separation of nitrogen, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen sulfide, and sulfur dioxide. *Gas Chromatogr.* **6**. 446-453.
- PALISSA, A. & KOEPKE, E., 1970. Biological effects of a synthetic soil conditioner. *Zentralbl. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg.* **125**. 273-282.
- PARKINSON, K. J., 1981. An improved method for measuring soil respiration in the field. *J. Appl. Ecol.* **18**. 221-229.
- PÁRTAY G., 1989. Mikroszondával egybeépített quadrupol tömegspektrométeres mérőrendszer (QMS). In: *Mikroelemek a mezőgazdaságban I-II-III.* (Szerk.: GYÓRI, D., REGIUS-MÓCSÉNYI, A. & SZABÓ, S. A.). Mezőgazd. Kiadó. Budapest. (Megjelenés alatt).
- PÁRTAY, G., 1990. New inlet system for quadrupole mass spectrometer. MTA TAKI. Budapest. II. bővített kiadás.
- PÁRTAY G., 1992. Talaj-gázfázis összetételének meghatározása quadrupol tömegspektrométer - mikroszonda mérőrendszerrel. In: *Talaj- és agrokémiai vizsgálati módszerekönyv. 1.* (Szerk.: BUZÁS I.) Mezőgazd. Kiadó. Budapest. (Megjelenés alatt).
- PÁRTAY G. & BUZÁS I., 1988. Kvadrupol tömegspektrométer + mikroszonda: egy új vizsgálati módszer a biológiában. *A Magyar Biológiai Társaság XVIII. Vándorgyűlése, Keszthely, 1988. július 1. Abstracts.* 71.
- PÁRTAY G. & BUZÁS I., 1988. A stressz szondája. Új magyar szabadalom a környezetvédelem szolgálatában. *Biotechnológia és Környezetvédelem Ma és Holnap.* **2**. 14.
- PÁRTAY, G. et al., 1984. Application of a new quadrupole mass spectrometric system in plant physiology and plant pathology. In: *Abstracts, EURO-ANA-*

- LYSIS V. (5th European Conference on Analytical Chemistry devoted to Physiology and Plant Pathology), Cracow, 26-31 August, 1984. (VII-16) 165-166.
- PÁRTAY, G., PÁTKAI, T. & BUZÁS, I., 1986. New inlet system for quadrupole mass spectrometer. Pamphlet, "Total Energy '86" Exhibition, 10-15 June, 1986. (Canton, F. Rep. of China). 1-10.
- PÁRTAY G., PÁTKAI T., BUZÁS I., 1987. Mikroszondával egybeépített quadrupol tömegspektrométeres mérőrendszer. Termékismertető. MTA Kiállítói. BNV. 65-66.
- PÁRTAY, G., PÁTKAI, T. & BUZÁS, I., 1987. A new inlet system for quadrupole mass spectrometry. System description. Budapest International Fair. 20-28 May, 1987. 1-15.
- PÁRTAY G., PÁTKAI T. & BUZÁS I., 1987. Összefoglaló a mikroszondával egybeépített quadrupol tömegspektrométeres mérőrendszer alkalmazásáról. Termékismertető. Budapesti Nemzetközi Vásár. 1-10.
- PÁRTAY, G., PÁTKAI, T. & BUZÁS, I., 1987. Uses of QMS microsonde system in agroenvironmental studies. Proc. EUROANALYSIS VI. (6th European Conference on Analytical Chemistry). Paris, 7-11 Sept., 1987. 324-325.
- PENMAN, H. L., 1940. Gas and water movement in the soil. *J. Agric. Sci.* **30**. 437-462, 570-581.
- POISEUILLE, J. L. M., 1846. Experimental investigations upon the flow of liquids in tubes of very small diameter. In: Übersetzt ins Englische von W. H. Hewrschel in Rheo. Mem. 1. 1-10.
- REDMANN, R. E., 1978. Soil respiration in a mixed grassland ecosystem. *Can. J. Soil Sci.* **58**. 119-125.
- RID, H., 1960. Über eine Feldmethoden zur Messung der Bodendurchlüftung. *Z. Pflanzenernährung, Düngung & Bodenkunde.* **88**. 227-231.
- ROBERTSON, G. W. & BRACEWELL, J. M., 1979. Rapid representative sampling of soil gases and their determination by mass spectrometry. *J. Soil Sci.* **30**. 681-682.
- SCHARPENSEEL, H. W. & BECKMANN, H., 1964. Investigations on carbon-dioxide evolution in soils. II. Specific studies by means of radioactive tracers. *Z. PflErnähr. Düng.* **104**. 110-118.
- SCHODLANDER, P. F., 1947. Analyzer for accurate estimation of respiratory gases in one-half cubic centimeter samples. *J. Biol. Chem.* **167**. 235-242.
- SCHOLANDER, P. F. & EVANS, H. J., 1947. Microanalysis of fractions of a cubic millimeter of gas. *J. Biol. chem.* **169**. 551-559.
- SCHÜBLER, G., 1838. Grundsätze der Agrikulturchemie in näherer Beziehung auf land- und forstwirtschaftliche Gewerbe. Baumgärtner. Leipzig.
- SCHWERZ, J. N. V., 1823. Anleitung zum praktischen Ackerbau. J. G. Cotta. Stuttgart.
- SMITH, G. J. & CHALK, P. M., 1979. Determination of nitrogenous gases evolved from soils in closed systems. *Analyst (London).* **104**. 538-546.

- SMITH, K. A. & DOWDELL, R. J., 1973. Gas chromatographic analysis of the soil atmosphere. Automatic analysis of gas samples for O_2 , N_2 , Ar, CO_3 , N_2O and C_1 - C_4 hydrocarbons. *J. Chromatogr. Sci.* **11**. 655-662.
- SMITH, K. A. & HALL, K. C., 1973. Gas chromatographic measurement of dissolved oxygen and trace levels of nitrous oxide using a helium ionization detector. *Annual Report, Leetcombe Laboratory*. 53-59.
- STOLZY, L. H. & LEDTEY, J., 1964. Characterizing soil oxygen conditions with a platinum microelectrode. *Advances in Agronomy*. **16**. 249-259.
- STOZKY, G., 1965. Microbial respiration. In: *Methods of Soil Analysis. II. Chemical and Microbiological Properties*. (Ed.: BLACK, C. A.) Amer. Soc. Agron. Madison, Wisc.
- SZELÉNYI F., 1948. A 10 éves öntözési terv talajtani feladatai. Talajvizsgálat I. Öntözésügyi Kísérleti Szolgálat. Földművelésügyi Minisztérium kiadványa. Budapest.
- SZELÉNYI F., 1957. A talajok levegő- és vízgazdálkodására vonatkozó újabb módszertani vizsgálatok eredményei. In: *Debreceni Mezőgazdasági Akadémia Évkönyve*. 207-245. Mezőgazd. Kiadó. Budapest.
- SZELÉNYI F., NAGYPATAKI B. & SOMORJAI F., 1949. Az Öntözésügyi Kísérleti Szakszolgálat 5 éves munkaterve és költségvetése. Földművelésügyi Minisztérium Kiadványa. Budapest.
- TACKETT, J. L., 1968. Theory and application of gas chromatography in soil aeration research. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33**. 346-353.
- TRIBISZ, W. P. & AVIEDEEV, L. B., 1978. Dinamika ragozaobmena inkubiruemoj torfjanoy pocsvü. *Pocsvovedenie*. (7). 101-107.
- UHLING, F., MAIDL, F. X. & FISCHBECK, G., 1981. A stationary method useful for gas analysis of soil air. *Z. Acker- u. Pflanzenbau*. **150**. 474-482.
- VAN BAVEL, C. H. M., 1965. Composition of soil atmosphere. In: *Methods of Soil Analysis. I*. (Ed.: BLACK, C. A.) Amer. Soc. Agron. Madison, Wisc.
- VAN CLEVE, K. et al., 1979. A comparison of four methods for measuring respiration in organic material. *Soil Biochem.* **11**. 237-245.
- VÁRALLYAY, GY. & RAJKAI, K., 1987. Soil moisture content and moisture potential measuring techniques in Hungarian Soil Survey. In: *Proc. Intern. Conf. Measur. Soil and Plant Water Status*, 6-10 July, 1987, Logan, Utah, USA. **1**. 183-184. State University of Logan, Utah.
- WEAVER, R. W., 1974. A simple, inexpensive apparatus for simultaneous collection of CO_2 evolved from numerous soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**. 853-861.
- WILLEY, C. R. & TANNER, C. B., 1963. Membrane-covered electrode for measurement of oxygen concentration in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. 511-515.

Analysis of the Gas Phase in Undisturbed Soil Columns, Using a Quadruple Mass Spectrometer

G. PÁRTAY, T. NÉMETH, I. BUZÁS* and A. LUKÁCS

Research Institute for Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, and *Sugar Processing Co., Szolnok (Hungary)

Summary

A knowledge of the composition of the gas phase is an important characteristic of soil fertility. The initiation of intensive soil cultivation and the development of new methods and measuring instruments facilitated studies on soil respiration.

The present paper discusses instrument improvements and measuring results achieved in this connection by the authors. The Q 300 quadruple mass spectrometer, which is able to make measurements in the 1-300 mass range, was made suitable for gas analytical studies by fitting it with a special sampling device.

On a pseudomyceliar (calcareous) chernozem soil in Nagyhörcsök, undisturbed soil columns measuring 40 cm in diameter and 150 in depth were prepared, and one of these was studied in a series of laboratory experiments.

Microsensors were introduced into the column at sampling sites in 4 soil layers (at depths of 10, 20, 30 and 100 cm) and changes in the composition of the soil gas phase as the result of various treatments were traced using the quadruple mass spectrometer.

The results lead to the following major conclusions:

- Using this measurement system, changes in the concentrations of water vapour, nitrogen, oxygen and carbon dioxide can be evaluated between different sampling sites (spatial) and sampling dates (temporal).
- The measurement system also recorded gases in the 1-300 mass range other than those evaluated here ($^{15}\text{N}_2$, argon, molecule fractions, etc.).

It could be demonstrated that, as the result of N fertilisation, the N content of the gas phase increased; a large quantity of nitrogen gas may also arise rapidly due to microbial action when the environment becomes less reducing.

- In the soil gas phase, the concentration of water vapour changes inversely with the soil content of the soil.

- In the upper 30 cm soil layer, the composition of the gas phase is extremely varied both quantitatively and qualitatively, presumably due to constant dynamic changes in the root zone.

- The composition of the gas phase also underwent changes in the 100 cm soil layer, but this could be primarily explained by the aerobic-anaerobic conditions and exhibited little correlation with changes taking place on or near the surface.

Table 1. Initial results of soil analyses (Nagyhőrcsök soil column, April 1987). (1) Depth, cm. (2) Upper limit of plasticity according to Arany. (3) Organic C, %. (4) Humus, %. (5) Total N, mg/kg.

Table 2. Changes in the gas phase composition of the undisturbed soil column in the neighbourhood of the three upper sensors. (1) No. of measurement. (2) Water vapour. (3) Serial no. and depth of sensor, and gas examined. » Far higher than the measurable maximum. Time of measurement: See Table 1.

Table 3. Composition of the gas phase in the soil column at a depth of 100 cm (in the neighbourhood of the 4th sensor). (1) Serial no. and time of measurement. (2) Water vapour. » see Table 2.

Table 4. Composition of the gas phase in the 3rd internode of maize. (1) Serial no. and time of measurement. (2) Water vapour. » see Table 2.

Table 5. Composition of the gas phase in the external environment of the soil column. (1) Serial no. and time of measurement. (2) Water vapour. » see Table 2.

Fig. 1. Sketch of the soil column set up in the laboratory. 1. Site of gas sampling (for gas chromatography). 2. Site of gas sampling (for quadruple mass spectrometry). 3. Pairs of measuring points for soil moisture. 4. Measuring points for conductivity. A-D. Sampling sites for soil solution. 5. Calcite tube (for freezing). 6. Thermos (containing liquid nitrogen). 7. Vacuum pump. A. Plan. B. Elevation.

Fig. 2. Soil moisture profiles when filling up the column at the 1st sensor. Mass of the column: 1. 319 kg; 2. 326 kg; 3. 335 kg; 4. 345 kg; 5. 352 kg; 6. 372 kg.

